

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-213303

(43) 公開日 平成4年(1992)8月4日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F	8/00	M H Z	8016-4 J	
	8/12	M G F	8016-4 J	
	8/42	M H U	8016-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

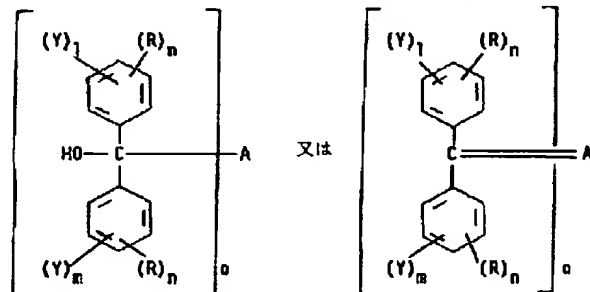
(21) 出願番号	特願平3-27706	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国 5090 レーフエルケー ゼン1・バイエルベルク (番地なし)
(22) 出願日	平成3年(1991)1月30日	(72) 発明者	エドガー・ライツ ドイツ連邦共和国デー4047ドルマーゲン 1・ゲーテシュトラッセ63
(31) 優先権主張番号	P 4 0 0 3 0 7 9 . 2	(72) 発明者	ハンス・ヨゼフ・ブイシユ ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエル ト・ブランデンブルガーシュトラッセ28
(32) 優先日	1990年2月2日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベンゾフェノン誘導体及びフェノール性ヒドロキシル基を含む重合体

(57) 【要約】

(修正有)

【構成】 下記式

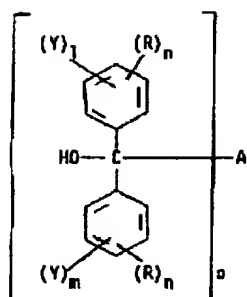


上式中、Aは陰イオンの重合した単官能価及び／又は二官能価の重合活性なビニル重合体の残基であり、
 $Y = -OH$ 、
 $a = 1$ 又は 2 、
 $R = C_{1-4}$ アルキル又は C_{1-4} アルコキシ基、
 $l, m = 0, 1$ 又は 2 であるが、但し $l + m \geq 1$ であ

る、
 $n = 0, 1$ 又は 2 、
 に対応する重合体及びその製造方法が開示されている。
 【効果】 これらの重合体はブロック共重合体又はブロック縮合体の製造の中間体として適当である。

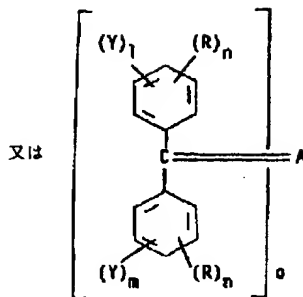
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式



* 【化1】

*



上式中、Aは陰イオンのに重合した単官能価及び／又は二官能価の重合活性なビニル重合体の残基であり、

Yは-OHを表し、

oは1又は2を表し、

RはC₁₋₄アルキル又はC₁₋₄アルコキシ基であり、

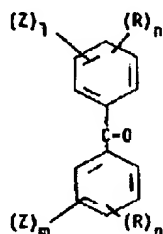
l及びmは0、1又は2であるが、l+mは1に等しいか又は1よりも大きく、及び

nは0、1又は2である、

に対応する重合体。

【請求項2】 陰イオン性リビング重合体を下記式

【化2】



上式中、

Zは-OSi(C₁₋₄アルキル)₃を表し、

RはC₁₋₄アルキル又はC₁₋₄アルコキシ基であり、

l及びmは0、1又は2であるが、l+mは1に等しいか又は1よりも大きく、及び

nは0、1又は2である、

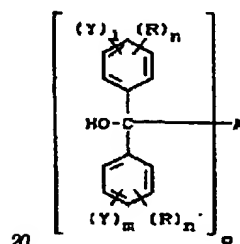
に対応する化合物と反応させ、及び反応生成物を中性又は酸性媒体中で加溶媒分解することを含んで成る、請求項1に記載の重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

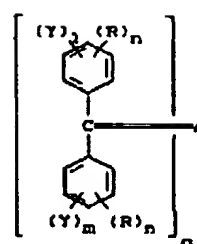
【0001】 本発明は式(11)(即ち、11a及び11b)

【0002】

【化3】



(11a)



(11b)

20

30

40

【0003】 上式中、

A=陰イオンのに重合可能な単官能価及び／又は二官能価のビニル重合体の残基、

Y=OH、

o=1、2

R=C₁₋₄アルキル、C₁₋₄アルコキシ、

l、m=0、1、3、但しl+m≥1、

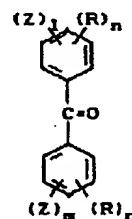
n=0、1、2；

に対応する重合体及びその製造方法に関する。

【0004】 式(11)に対応する重合体は陰イオン性“リビング”重合体と式(1)

【0005】

【化4】



【0006】 上式中、

Z=OSi(C₁₋₄アルキル)₃、

及び他の記号は式(11)に規定された通りである、

に対応するベンゾフェノン誘導体とを反応させ、反応生成物を中性又は酸性媒体中で加溶媒分解することにより製造できる。

50 【0007】 式(1)に対応する好適なベンゾフェノン

3

誘導体は $1+m=1, 2$ 又は 3 である誘導体である。それらは、 Z が OH を表す、式 (1) に対応する化合物を酸受容体の存在においてトリアルキルクロシランと反応させることにより、又はヘキサメチレンジシラン樹脂又はヘキサメチルシリルホルムアミドのような他の既知のシリル化剤と反応させることにより製造することができる。適当な出発原料は例えば 2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン、6-ヒドロキシ-3-メチルベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-2-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾフェノン、3-ヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、3-ヒドロキシ-2, 4-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4, 5-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4, 6-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-3, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、3-ヒドロキシ-2', 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 6-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 2', 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンである。

【0008】 4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン及び 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンが特に適当である。

【0009】 これらのベンゾフェノン類は既知である (パイルシュタイン [Beilstein] 8(4)1262-1263, 2442-2453, 3160-3167 参照)。

【0010】 “リビング” 重合体はそれ自体既知であり、なおも重合活性を保持している陰イオ的に重合した単官能価及び/又は二官能価重合体である。“リビング” 重合体はアルカリ金属アルキル又はアリールを用いて不活性有機溶剤中で陰イオ的に重合可能なビニル化合物の重合により製造できる。適当な陰イオ的に重合

4

可能な単量体は例えば、スチレン、p-メチルスチレン、ビニルピリジン、ビニルナフタレン、イソプロベニルナフタレン、1, 3-ブタジエン、イソプレン、アルキルメタクリレート、特にメチルメタクリレートである。スチレン、ブタジエン、イソプレン及びそれらの混合物が好適である。

【0011】 重合のための不活性溶剤は、例えばトルエン、ベンゼン、キシレン、ペンテン、ヘキサン、シクロヘキサンのような芳香族及び脂肪族炭化水素、又はテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンのようなエーテルである。溶剤の混合物も使用できる。

【0012】 $\alpha=1$ である式 I の重合体に誘導される単官能価“リビング” 重合体を製造するために、n-ブチル、s-ブチル、1, 1-ジフェニルヘキシル、クミルリチウム又はナトリウムのようなアルカリ金属アルキルが開始剤として使用され、n-ブチル及びs-ブチルリチウムが好適である。

【0013】 $\alpha=2$ である式 I の重合体に誘導される二官能価“リビング” 重合体を製造するために、アルカリ金属アリール、より詳細にはナフタレンナトリウム、ナフタレンカリウム、オリゴ- α -メチルスチレンナトリウム又はカリウム、1, 3-フェニレンビス- (メチル-1-フェニルベンチリデン) -ビス- (リチウム) が開始剤として使用される。重合は一般に -100 ないし $+100$ °C の温度で及び好適には -80 ないし $+80$ °C の温度で行われる。

【0014】 重合は既知の陰イオン重合条件下で行われる。より詳細には、カルボアニオンが安定である条件 (酸素及び水分の不存在) が保持されなければならない。

【0015】 本発明による重合体を製造するためには、リビング重合体陰イオンを式 (1) に対応する化合物と -50 ないし $+100$ °C で、及び好適には 0 ないし 50 °C で反応させる。例えば 0.01 ないし 0.3 モル程度に僅かに過剰なモル量が用いられることが好適である。この反応は又“リビング” カルボアニオンを用いて行われるから、従ってカルボアニオンが安定である条件下で実施されなければならない。

【0016】 本発明による重合体は、“リビング” 重合体と式 (1) に対応する化合物との反応生成物から、シリルエーテル基の脱離により及び随意水の脱離により形成される。

【0017】 シリルエーテルは反応生成物と水、アルコール又は弱酸との反応により加溶媒分解することができる。適当な加溶媒分解剤はメタノール、エタノール、イソプロパノール及び各種のブタノールのような低級脂肪族アルコールである。適当な弱酸は炭酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、アジピン酸である。これらの加溶媒分解剤は一般に過剰に用いられる。この方式で加溶媒分解が行われる場合は、式 (I Ia) に対応する重

合体が用いられる。式(I I b)に対応する生成物を得るためには、加溶媒分解剤として強酸が使用され、反応は高温、例えば40ないし150℃で行われる。適当な強酸は例えば塩化水素酸、塩化臭素酸、硫酸、スルホン酸、燐酸、亜燐酸、ホスホン酸、トリクロロ酢酸及び砒酸である。トルエンスルホン酸、燐酸、亜燐酸、及び砒酸が特に適当である。これらの酸は水溶液の形態で又はアルコールと一緒にの形態のいずれかで同様に過剰に使用される。

【0018】式(I I)に対応する重合体は、こうして得られた反応生成物からアルコールを用いる沈澱により又は蒸発により回収できる。式(I I)に対応する重合体は一般に500ないし500,000g/モルの範囲の、好適には1,000ないし250,000g/モルの範囲の、及び特に好適には1,500ないし150,000g/モルの範囲の平均分子量(重量平均分子量)を有する。反応性の芳香族ヒドロキシ基があるために、それらはブロック共重合体及びブロック重縮合体の製造の中間体として適当である。

【0019】

【実施例】

【0020】

【実施例1】4-トリメチルシリルオキシベンゾフェノン55g(0.5モル)の新しく蒸留したトリメチルクロロシランを、99g(0.5モル)の4-ヒドロキシベンゾフェノン、50g(0.5モル)の乾燥トリエチルアミン及び800mlの乾燥キシレンの混合物に、窒素雰囲気中で攪拌しながら約50℃で1時間に亘って滴下して加え、次いで50℃で2時間攪拌する。濾過し、濾過ケーキを乾燥キシレンで洗浄し、濾液を一緒にして蒸発濃縮し、高沸点残渣を高真空中で蒸留する。4-トリメチルシリルオキシベンゾフェノンが、沸点110ないし115℃/0.9ないし1.1ミリバール、1.5636の屈折率 n_D^{20} 及びガスクロマトグラフィーにより測定した純度99.2%を有する事実上無色の液体の形態で133gの収量(理論量の約100%)で得られた。

【0021】

【実施例2】2,4-ビス-(トリメチルシリルオキシ)-ベンゾフェノン109g(1モル)の新しく蒸留したトリメチルクロロシランを、107g(0.5モル)の2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、100g(1モル)の乾燥トリエチルアミン及び1,100mlの乾燥キシレンの混合物に、窒素雰囲気中で攪拌しながら約50℃で1時間に亘って滴下して加え、次いで50℃で3時間攪拌する。濾過後、濾過ケーキを乾燥キシレンで洗浄し、濾液を一緒にして蒸発濃縮し、高沸点残渣を高真空中で蒸留する。2,4-ビス-(トリメチルシリルオキシ)-ベンゾフェノンが、沸点185ないし190℃/1.2ないし1.4ミリバール、1.5582の屈折率 n_D^{20} 及びガスクロマトグラフィーにより測定した

純度98.7%を有する淡色油状物の形態で、177gの収量(理論量の約99%)で得られた。

【0022】

【実施例3】4,4'-ビス-(トリメチルシリルオキシ)-ベンゾフェノン229g(2.1モル)の新しく蒸留したトリメチルクロロシランを、214g(1モル)の4,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、210g(2.1モル)の乾燥トリエチルアミン及び1,500mlの乾燥キシレンの混合物に、窒素雰囲気中で攪拌しながら約50℃で1時間に亘って滴下して加え、次いで50℃ないし120℃で5時間攪拌する。熱い混合物を濾過後、濾過ケーキを熱い乾燥キシレンで洗浄し、濾液を一緒にして蒸発濃縮し、残渣を高真空中で蒸留する。4,4'-ビス-(トリメチルシリルオキシ)-ベンゾフェノンが、沸点186ないし190℃/1.1ないし1.3ミリバール、1.5429の屈折率 n_D^{20} 及びガスクロマトグラフィーにより測定した純度98.2%を有する淡色油状物の形態で323gの収量(理論量の約90%)で得られた。

【0023】

【実施例4】ポリスチリルリチウムと4-トリメチルシリルオキシベンゾフェノンとの反応(重量平均分子量2,600g/モル)

25ml(0.218モル)のスチレンを150mlのトルエン及び12mlのs-ブチルリチウムの混合物(シクロヘキサン/イソペンタン(92:8)中の1.3モル溶液)に窒素雰囲気中で攪拌しながら約20℃で15分間に亘って添加した。60分間の重合時間後に、重合体溶液から試料を採取した。メタノール中での沈澱、濾過及び乾燥によって重合体を単離した(収量:3.6g)(試料1)。次いで黄赤色のポリスチリルリチウム溶液に6g(0.022モル)の4-トリメチルシリルオキシベンゾフェノンを添加した。溶液は暗緑色に変わった。120分間の反応時間後に、溶液を1,000mlのメタノール中に注加した。沈澱した重合体を濾過し、及び続いて乾燥して回収した。収量は16.3gであった。水及びシリルエーテル基を脱離するために、重合体を150mlのテトラヒドロフランに溶解し、10mlの1-モルのメタノール性燐酸を添加し、溶液を還流下に3時間加熱した。次いでメタノール中で沈澱、濾過及び乾燥することにより重合体を単離した。

【0024】

GPC分析(ポリスチレン校正):

試料1:数平均分子量=1,600g/モル、重量平均分子量=1,700g/モル

最終生成物;数平均分子量=2,100g/モル、重量平均分子量=2,600g/モル、

波数3,585 cm^{-1} に吸収帯

【0025】

【実施例5】ポリスチリルリチウムと4-トリメチルシ

7

リルオキシベンゾフェノンとの反応 (重量平均分子量 3,000 g/モル)

25 ml (0.218 モル) のスチレンを 150 ml のトルエン及び 6 ml の *n*-ブチルリチウムの混合物 (シクロヘキサン/イソペンタン (92:8) 中の 1.3 モル溶液) に窒素雰囲気中で攪拌しながら約 20℃ で 15 分間に亘って添加した。60 分間の重合時間後に、重合体溶液から試料を採取した。メタノール中での沈澱、濾過及び乾燥によって重合体を単離した (収量: 4.5 g) (試料 1)。次いで黄赤色のポリスチリルリチウム溶液に 3 g (0.011 モル) の 4-トリメチルシリルオキシベンゾフェノンを添加した。溶液は暗緑色に変わった。120 分間の反応時間後に、溶液を 1,000 ml のメタノール中に注加した。沈澱した重合体を濾過及び続いて乾燥により回収した。収量は 19.4 g であった。水及びシリルエーテル基を脱離するために、重合体を 150 ml のテトラヒドロフランに溶解し、10 ml の 1-モルのメタノール性磷酸を添加し、溶液を還流下に 3 時間加熱した。次いでメタノール中で沈澱、濾過及び乾燥することにより重合体を単離した。

【0026】

最終生成物の GPC 分析 (ポリスチレン校正):

数平均分子量 = 2,100 g/モル、重量平均分子量 = 3,000 g/モル、波数 3,585 cm^{-1} に吸収帯

【0027】

【実施例 6】ポリスチリルリチウムと 4-トリメチルシリルオキシベンゾフェノンとの反応 (重量平均分子量 180,000 g/モル)

0.7 ml の *n*-ブチルリチウム (シクロヘキサン/イソペンタン (92:8) 中の 1.3 モル溶液) (0.218 モル) を 300 ml のトルエン及び 50 ml (0.436 モル) のスチレンに 20℃ で窒素雰囲気中で攪拌しながら添加した。40℃ で 4 時間の重合時間後に、0.5 g (1.85×10^{-3} モル) の 4-トリメチルシリルオキシベンゾフェンを黄赤色のポリスチリルリチウム溶液に添加した。溶液は緑色に変わった。2 時間の反応後、溶液を 1,000 ml のメタノール中に注加した。収量は 30.7 g であった。水及びシリルエーテル基を脱離するために、重合体を 150 ml のテトラヒドロフランに溶解し、10 ml の 1-モルのメタノール性磷酸を添加し、溶液を還流下に 3 時間加熱した。次いでメタノール中で沈澱、濾過及び乾燥することにより重合体を単離した。

【0028】

GPC 分析 (ポリスチレン校正):

数平均分子量 = 55,000 g/モル、重量平均分子量 = 180,000 g/モル

【0029】

【実施例 7】二官能価ポリスチリルナトリウムと 4-トリメチルシリルオキシベンゾフェノンとの反応 (重量

8

平均分子量 49,000 g/モル) 210 ml のテトラヒドロフランに溶解した 0.01 モルのナフタレンナトリウムの溶液に、50 g (0.48 モル) のスチレンを -78℃ で滴下して加えた。その温度で 1 時間の重合時間後、試料を採取した。メタノール中で沈澱、濾過及び乾燥して重合体を単離した (収量: 2.9 g) (試料 1)。次いで黄赤色のポリスチリルナトリウム溶液に 4 g (0.0148 モル) の 4-トリメチルシリルオキシベンゾフェノンを添加した。更に -78℃ で 2 時間後に、溶液を 1,000 ml のメタノール中に注加した。沈澱した重合体を濾過し及び続いて乾燥により回収した (収量: 40.7 g) (試料 2)。水及びシリルエーテル基を脱離するために、25 g の重合体を 150 ml のテトラヒドロフランに溶解し、20 ml の 1-モルのメタノール性磷酸を添加し、溶液を還流下に 2 時間加熱した。次いでメタノール中で沈澱、濾過及び乾燥することにより重合体を単離した。

【0030】

GPC 分析 (ポリスチレン校正):

20 数平均分子量 = 28,000 g/モル、重量平均分子量 = 49,000 g/モル

【0031】

【実施例 8】ポリスチリルリチウムと 4,4'-ビス-(トリメチルシリルオキシ)-ベンゾフェノンとの反応 (重量平均分子量 4,700 g/モル) 400 ml のトルエン及び 8.5 ml の *n*-ブチルリチウムの混合物に 50 ml (0.436 モル) のスチレンを 20℃ において窒素雰囲気中で攪拌しながら 15 分間に亘って添加した。60 分間の重合時間後に、37 g の重合体溶液を取り出し、メタノール中で沈澱、濾過及び乾燥することにより重合体を単離した (収量: 4.6 g) (試料 1)。次いで 20 ml のトルエンに溶解した 15 g (0.042 モル) の 4,4'-ビス-(トリメチルシリルオキシ)-ベンゾフェノンを黄赤色のポリスチリルリチウム溶液に添加した。溶液は暗緑色に変わった。120 分間の反応時間後、溶液を 1,000 ml のメタノールに注加した。沈澱した重合体を濾過及び続いて乾燥により回収した。収量は 37.3 g であった (試料 2)。水及びシリルエーテル基を脱離するために、27 g の試料 2 を 150 ml のテトラヒドロフランに溶解し、20 ml の 1-モルのメタノール性磷酸を添加し、溶液を還流下に 3 時間加熱した。次いでメタノール中で沈澱、濾過及び乾燥することにより重合体を単離した。

【0032】

最終生成物の GPC 分析 (ポリスチレン校正):

数平均分子量 = 3,600 g/モル、重量平均分子量 = 4,700 g/モル

赤外分光分析: 3,610 cm^{-1} 、1,260 cm^{-1} 、1,170 cm^{-1} にヒドロキシル官能基の吸収帯

【0033】

【実施例9】ポリスチリルリチウムと4,4'-ビス-
(トリメチルシリルオキシ)-ベンゾフェノンとの反応
(重量平均分子量6,000g/モル) 400mlのトル
エン及び4mlのn-ブチルリチウムの混合物(ヘキ
サン中の3.6モル溶液)に50ml(0.436モル)
のスチレンを20℃で窒素雰囲気中で攪拌しながら15
分間に亘って添加した。60分間の重合時間後に、38
gの重合体溶液を取り出し、メタノール中で沈澱、濾過
及び乾燥することにより重合体を単離した(収量:4.
9g)(試料1)。次いで12mlのトルエンに溶解し
た9g(0.025モル)の4,4'-ビス-(トリメチ
ルシリルオキシ)-ベンゾフェノンを黄赤色のポリスチ
リルリチウム溶液に添加した。溶液は暗緑色に変わ
った。120分間の反応時間後、溶液を1,000mlの
メタノールに注加した。沈澱した重合体を濾過及び乾
燥により回収した。収量は42.3gであった(試
料2)。水及びシリルエーテル基を脱離するために、3
2gの試料2を150mlのテトラヒドロフランに溶解
し、20mlの1-モルのメタノール性磷酸を添加し、
溶液を還流下に3時間加熱した。次いでメタノール中
で沈澱、濾過及び乾燥することにより重合体を単離した。

【0034】

最終生成物のGPC分析(ポリスチレン校正):

数平均分子量=4,600g/モル、重量平均分子量=

6,000g/モル

赤外分光分析: 3,610cm⁻¹、1,260cm⁻¹、

1,170cm⁻¹にヒドロキシル官能基の吸収帯

【0035】

【実施例10】ポリスチリルリチウムと4,4'-ビス-
(トリメチルシリルオキシ)-ベンゾフェノンとの反
応(重量平均分子量26,500g/モル) 1.75ml
のs-ブチルリチウム(シクロヘキサン/イソペンタ
ン(92:8)中の1.3モル溶液)(0.218モル)を
400mlのトルエン及び50ml(0.436モル)
のスチレンの混合物に20℃で窒素雰囲気中で攪拌し
ながら添加した。40℃で3時間の重合時間後に、2ml
のトルエンに溶解した1.6g(4.5×10⁻³モル)の
4,4'-ビス-(トリメチルシリルオキシ)-ベン
ゾフェンを黄赤色のポリスチリルリチウム溶液に添
加した。溶液は緑色に変わった。2時間の反応時間
後、溶液を1,000mlのメタノール中に注加した。収
量は45gであった。水及びシリルエーテル基を脱
離するために、32gの試料2を150mlのテトラヒ
ドロフランに溶解し、10mlの1-モルのメタノ
ール性磷酸を添加し、溶液を還流下に3時間加熱
した。次いでメタノール中で沈澱、濾過及び乾燥
することにより重合体を単離した。

【0036】

最終生成物のGPC分析(ポリスチレン校正):

数平均分子量=23,500g/モル、重量平均分子量

=26,500g/モル

【0037】

【実施例11】ポリスチリルリチウムと4,4'-ビス-
(トリメチルシリルオキシ)-ベンゾフェノンとの反
応(重量平均分子量95,000g/モル) 0.7mlの
s-ブチルリチウム(シクロヘキサン/イソペンタ
ン(92:8)中の1.3モル溶液)(0.218モル)を
400mlのトルエン及び50ml(0.436モル)
のスチレンの混合物に20℃において窒素雰
囲気中で攪拌しながら添加した。40℃で4時間の
重合時間後に、1.3mlのトルエンに溶解した1g
(2.8×10⁻³モル)の4,4'-ビス-(トリメチ
ルシリルオキシ)-ベンゾフェンを黄赤色のポリ
スチリルリチウム溶液に添加した。2時間の反
応時間後、溶液を1,000mlのメタノール中
に注加した。沈澱した重合体を濾過及び乾燥
することにより回収した。重合体の収量は43.3g
であった。水及びシリルエーテル基を脱離する
ために、重合体を150mlのテトラヒドロフラン
に溶解し、10mlの1-モルのメタノール性
磷酸を添加し、溶液を還流下に3時間加熱した。
次いでメタノール中で沈澱、濾過及び乾燥する
ことにより重合体を単離した。

【0038】

最終生成物のGPC分析(ポリスチレン校正):

数平均分子量=75,000g/モル、重量平均分子量

=95,000g/モル

【0039】

【実施例12】ポリスチリルリチウムと4,4'-ビス-
(トリメチルシリルオキシ)-ベンゾフェノンとの反
応(重量平均分子量285,000g/モル) 0.35ml
のs-ブチルリチウム(シクロヘキサン/イソペン
タン(92:8)中の1.3モル溶液)(0.218モル)
を400mlのトルエン及び50ml(0.436モ
ル)のスチレンの混合物に20℃において窒素
雰囲気中で攪拌しながら添加した。40℃で6
時間の重合時間後に、1.3mlのトルエンに溶
解した1g(2.8×10⁻³モル)の4,4'-ビス-
(トリメチルシリルオキシ)-ベンゾフェ
ンを黄赤色のポリスチリルリチウム溶液に添
加した。2時間の反応時間後、溶液を1,000
mlのメタノール中に注加した。収量は29.1g
であった。水及びシリルエーテル基を脱離する
ために、重合体を150mlのテトラヒドロフラン
に溶解し、10mlの1-モルのメタノール性
磷酸を添加し、溶液を還流下に3時間加熱
した。次いでメタノール中で沈澱、濾過及び乾
燥することにより重合体を単離した。

【0040】

最終生成物のGPC分析(ポリスチレン校正):

数平均分子量=140,000g/モル、重量平均分子
量=285,000g/モル

【0041】

【実施例13】ポリイソプロピルリチウムと4,4'

11

ービスー（トリメチルシリルオキシ）ーベンゾフェノンとの反応（重量平均分子量2,300g/モル）150mlのトルエン及び6.7mlのn-ブチルリチウムの混合物（ヘキサン中の2.5モル溶液）に25g（0.733モル）のイソブレンを20℃において窒素雰囲気中で攪拌しながら15分間に亘って添加した。2時間の重合時間後に、5mlのトルエンに溶解した7.5g（0.021モル）の4,4'-ビスー（トリメチルシリルオキシ）ーベンゾフェンを反応混合物に添加すると、溶液は黄緑色に変わった。2時間の反応時間後、溶液を1,000mlのメタノール中に注加した。重合体はゲル状に沈殿した。上澄液の溶剤/沈殿剤混合物をデカンテーションによって除去した。水及びシリルエーテル基を脱離するために、重合体ゲルを50mlのテトラヒドロフランに溶解し、5mlの1-モルのメタノール性塩酸を添加し、溶液を還流下に3時間加熱した。次いで溶液をメタノール中に注加し、上澄液の溶剤/沈殿剤混合物をデカンテーションによって除去し、メタノールで洗浄及び乾燥することにより重合体を回収した（収量24g）。

【0042】

最終生成物のGPC分析（ポリスチレン校正）：

数平均分子量=1,800g/モル、重量平均分子量=2,300g/モル

波数3,585cm⁻¹に吸収帯

【0043】

【実施例14】“リビング”スチレン/イソブレンブロック共重合体と4,4'-ビスー（トリメチルシリルオキシ）ーベンゾフェノンとの反応5mlのs-ブチルリチウム（シクロヘキサン/イソペンタン（92：8）中の1.3モル溶液）を3lのトルエン及び125g（1.20モル）のスチレンの混合物に20℃において窒素雰囲気中で攪拌しながら滴下して加えた。40℃で1時間の重合時間後に、375g（5.50モル）のイソブレンを黄赤色のポリスチリルリチウム溶液に添加すると、溶液は淡黄色に変わった。更に40℃で3時間後に、2mlのトルエンに溶解した3g（8.4×10⁻³モル）の4,4'-ビスー（トリメチルシリルオキシ）ーベンゾフェンを添加した。溶液は緑色となった。20℃で2時間後、20mlの1-モルのメタノール性塩酸及び2lのトルエンを添加した。溶液を還流下に3時間煮沸した。次いで溶液を濃縮し、約10lのメタノール中で沈殿、濾過及び乾燥することにより重合体を回収した（収量456g）。

【0044】

最終生成物のGPC分析（ポリスチレン校正）：

数平均分子量=95,000g/モル、重量平均分子量=130,000g/モル

【0045】

【実施例15】二官能価ポリスチリルナトリウムと4, 50

12

4'-ビスー（トリメチルシリルオキシ）ーベンゾフェノンとの反応（重量平均分子量9,400g/モル）130mlのテトラヒドロフランに溶解した0.033モルのナフタレンナトリウムの溶液に25g（0.24モル）のスチレンを-78℃で滴下して加えた。その温度で1時間の重合時間後、20g（0.056モル）の4,4'-ビスー（トリメチルシリルオキシ）ーベンゾフェンを黄赤色のポリスチリルナトリウム溶液に添加した。-78℃で更に2時間後、溶液を1,000mlのメタノール中に注加した。沈殿した重合体を濾過及び乾燥によって回収した（収量：22.7g）。水及びシリルエーテル基を脱離するために、重合体を150mlのテトラヒドロフランに溶解し、20mlの1-モルのメタノール性塩酸を添加し、溶液を還流下に2時間加熱した。次いでメタノール中で沈殿、濾過及び乾燥することにより重合体を回収した。

【0046】

最終生成物のGPC分析（ポリスチレン校正）：

数平均分子量=4,900g/モル、重量平均分子量=9,400g/モル

【0047】

【実施例16】ポリスチリルリチウムと2,4-ビスー（トリメチルシリルオキシ）ーベンゾフェノンとの反応（重量平均分子量2,500g/モル）200mlのトルエン及び12mlのs-ブチルリチウム（シクロヘキサン/イソペンタン（92：8）中の1.3モル溶液）の混合物に5ml（0.218モル）のスチレンを20℃において窒素雰囲気中で攪拌しながら添加した。20℃で5時間の重合時間後に、トルエンに溶解した6g（0.017モル）の2,4-ビスー（トリメチルシリルオキシ）ーベンゾフェンを黄赤色のポリスチリルリチウム溶液に添加すると、溶液の色は赤褐色に変わった。2時間の反応時間後、溶液を1,000mlのメタノール中に注加した。沈殿した重合体を濾過し及び引き続いて乾燥することにより回収した。収量は21.7gであった。水及びシリルエーテル基を脱離するために、重合体を100mlのテトラヒドロフランに溶解し、10mlの1-モルのメタノール性塩酸を添加し、溶液を還流下に数時間加熱した。次いでメタノール中で沈殿、濾過及び乾燥することにより重合体を単離した。

【0048】

最終生成物のGPC分析（ポリスチレン校正）：

数平均分子量=2,000g/モル、重量平均分子量=2,500g/モル

波数3,585cm⁻¹に吸収帯

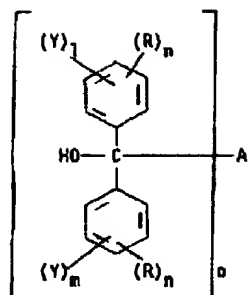
本発明の主なる特徴及び態様は以下の通りである。

【0049】1. 下記式

【0050】

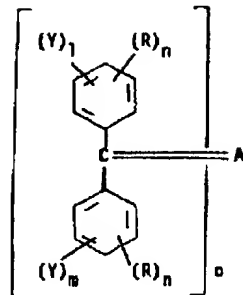
【化5】

13



又は

14



【0051】上式中、

Aは陰イオン的に重合した単官能価及び／又は二官能価の重合活性なビニル重合体の残基であり、

Yは-OHを表し、

nは1又は2を表し、

RはC₁₋₄アルキル又はC₁₋₄アルコキシ基であり、

l及びmは0、1又は2であるが、l+mは1に等しいか又は1よりも大きく、及び

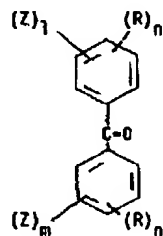
nは0、1又は2である、

に対応する重合体。

【0052】2. 陰イオン性リピング重合体を下記式

【0053】

【化6】



【0054】上式中、

Zは-O-S-1 (C₁₋₄-アルキル) を表し、RはC₁₋₄アルキル又はC₁₋₄アルコキシ基であり、

l及びmは0、1又は2であるが、l+mは1に等しいか又は1よりも大きく、及び

nは0、1又は2である、

に対応する化合物と反応させ、及び反応生成物を中性又は酸性媒体中で加溶媒分解することを含んで成る、上記1に記載の重合体の製造方法。

【0055】3. 該l+mが1、2又は3である、上記2に記載の方法。

【0056】4. 該化合物が4-ヒドロキシベンゾフェン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェン及び2,4-ジヒドロキシベンゾフェンから成る部類から選択される、上記2に記載の方法。

【0057】5. 該リピング重合体が反応開始剤としてアルカリ金属アルキル又はアリアルを用いて不活性有機溶剤中で陰イオン的に重合可能なビニル化合物の重合生成物である、上記2に記載の方法。

【0058】6. 該重合体が単官能価である、上記5に記載の方法。

【0059】7. 該重合体が二官能価である、上記5に記載の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 カルルー・ハインツ・オット

ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルケー

ゼン1・パウル・クレー・シュトラッセ54

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 昭64-51404

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和64年(1989)2月27日
C 08 F 8/00 MFW 7167-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリマーのジヒドロキシ化合物、及びポリマーのための安定剤としてのそれらの使用
⑯ 特 願 昭63-188573
⑰ 出 願 昭63(1988)7月29日
優先権主張 ⑱ 1987年8月4日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3725848.6
㉑ 発 明 者 ヘルベルト・アイヘン ドイツ連邦共和国デー4047ドルマーゲン1・ゲーテシユト
アウアー ラーセ 71
㉒ 発 明 者 ハルトビツヒ・ヘツカ ドイツ連邦共和国デー5100アーヘン・ゼルザービンケル
ー 20
㉓ 発 明 者 トーマス・ハイツ ドイツ連邦共和国デー5110アルスドルフ・ユリヒヤーシユ
トラーセ 77
㉔ 出 願 人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン(番地なし)
ゲゼルシャフト
㉕ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

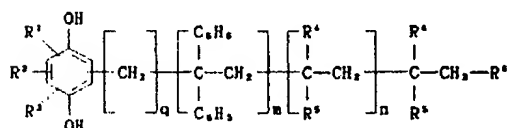
明 細 書

1 発明の名称

ポリマーのジヒドロキシ化合物、及びポリ
マーのための安定剤としてのそれらの使用

2 特許請求の範囲

1. 以下の式



式中、

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{アルキル},$

$\text{R}_4 = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{アルキル},$

$\text{R}_5 = -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3,$
 $-\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{CO}_2\text{R}^1, \text{ヘ}$
テロアリール、

$\text{R}^4 = \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{アルキル}, \text{アリール},$
 $\text{H},$

$\text{R}^1 = \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{アルキル},$

$m = 0, 1,$

$n = 5 \text{ ないし } 100,$

$q = 0, 1$

に対応するポリマーのジヒドロキシ化合物。

2. 式(I)に対応するポリマーのジヒドロキ
シ化合物の製造方法であって、

a) 適当なビニルモノマーをアニオン重合させ、

b) このリビングアニオンを随時1,1-ジフェニ
ルエチレンと重合させ、

c) 生成する生成物を以下の式



式中、

$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{アルキル},$

$-\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12},$

$\text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12} = \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{アルキル},$
 $-\text{C}_6\text{H}_5,$

$X = Cl, Br, I$

に対応する化合物と反応させ、

d) 生成するポリマーを単離し、そして

e) 保護基 R^1 及び R^2 を除去する

ことを特徴とする方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、ポリマーのジヒドロキシ化合物、それらの製造方法、及びそれらのジヒドロキシ化合物で仕上げられたポリマーに関する。

酸素、熱または光の影響の下で、合成ポリマー、特に分子鎖中に不飽和結合を含むものは、分解反応を受け、そしてこの分解反応は、それらの性質の劣化及びポリマーから作られた部品の実際の適用における問題をもたらす。

ポリマーのための多くの安定剤が、このような分解に先んじるという観点で既に提案されてきた。これらは、特にフェノールのヒドロキシル基を含む化合物を含む（例えばアール・ゲッチャー (R. Gächter) 及びエッチ・ミラー (H. Müller)；プラスチック添加物のポケットブック、カール・ハン

$n = 5, 50,$

$q = 0, 1.$

本発明は、5ないし100、好ましくは5ないし30、そしてさらに好ましくは10ないし25の重合度を有する、式(1)に対応するポリマーのジヒドロキシ化合物に関する。

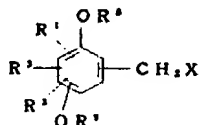
本発明はまた、以下の段階を経るこれらのポリマーのジヒドロキシ化合物の製造方法に関する：

1.) アニオン重合可能なビニルモノマーのアニオン重合、

随時

2.) 反応性を減少させるための、このリビングアニオンと1,1-ジフェニルエチレンとの反応、

3.) 生成する生成物と以下の式

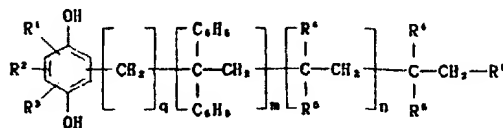


(II)

式中、

ゼル・フェルターク (Carl-Hanser-Verlag)、ミューンヘン、ウィーン 1979 参照)。

フェノールのヒドロキシル基を含みそして以下の式(1)に対応するポリマーの化合物が、ポリマーとの高い適合性と、特に低い揮発性とを合わせて、安定剤として特に効果的であることがここに見い出された。



式(1)において：

$R^1, R^2, R^3 = H, C_1-C_4$ アルキル、

$R_4 = H, C_1-C_4$ アルキル、

$R_5 = -C_6H_5, -C_6H_4CH_3, -CH=CH_2, -CO_2R^7,$

$R^6 = C_1-C_4$ アルキル、アリール、

$R^7 = C_1-C_4$ アルキル、

$m = 0, 1,$

$R^8, R^9 = C_1-C_4$ アルキル、

$-SiR^{10}R^{11}R^{12},$

$R^{10}, R^{11}, R^{12} = C_1-C_4$ アルキル、

$-C_6H_5,$

$X = Cl, Br, I$

に対応する化合物との反応、

4.) 生成するポリマーの単離、そして

5.) 保護基 R^1 及び R^2 の除去。

アニオン重合可能なビニルモノマーを、アルキルアルカリ金属またはアリールアルカリ金属化合物を用いて芳香族溶媒またはエーテル中で重合させてリビングポリマーのアニオンを形成し、ポリマーのアニオンの反応性を減少させるために随時1,1-ジフェニルエチレンを添加し、続いてハロゲン化ベンジル(II)との反応そして次にヒドロキシル基を形成するためのエーテル開裂またはトリアルキルシリル基の除去を行う。

本発明の明細書中のアニオン重合可能なビニルモノマーは、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、ブタジエン、イソブ

レン、メチルメタクリレートまたはこれらの混合物である。好ましいモノマーはスチレンである。

本発明の明細書中の芳香族溶媒は、ベンゼン、トルエンであり；本発明の明細書中のエーテルは、テトラヒドロフラン及びジオキサン、特にテトラヒドロフラン（“THF”）である。一定の分子量を得るために、反応はまた芳香族炭化水素及びエーテルの混合物の中で実施されてよい。

本発明の明細書中のアルキルアルカリ金属化合物は、ブチルリチウム、特に第二級ブチルリチウムであり、一方本発明の明細書中のアリアルカリ金属化合物は、好ましくはNa-ナフタレン、K-ナフタレンまたはフェニルリチウムである。

式(II)に対応する化合物は、例えば、塩化2,5-ジメトキシベンジル、臭化2,5-ジメトキシベンジル、ヨウ化2,5-ジメトキシベンジル、臭化2,6-ジメトキシベンジル、臭化2,4-ジメトキシベンジル、臭化2,3-ジメトキシベンジル、臭化2,5-ジ-(トリメチルシリルオキシ)-ベンジル、臭化2,4-ジ-(トリメチルシリルオキシ)-ベンジル、臭化2,

シラン及びヨウ化ナトリウムの混合物で処理することによって、またはポリマーを酸またはむしろルイス酸、例えば三臭化ホウ素で処理することによって行うことができる。

生成するポリマーは、5ないし100の、開始剤の量によって調節できる重合度を有する。

本発明はまた、合成ポリマーの安定化における安定剤としての式(I)に対応するポリマーのジヒドロキシ化合物の使用に関し、硫黄含有またはリン含有化合物を、共安定剤として付加的に使用できる。

本発明による化合物は、ゴム、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、アクリレートゴム、エチレン-プロピレングムまたはEPDMゴム（ジエンとして少量の非共役ジエン、例えば1,5-ヘキサジエンまたはノルボルナジエンを含むエチレン/プロピレン/ジエンゴム）の安定化において、熱可塑性プラスチック、例えばポリエチレン、

5-ジメトキシ-3-メチルベンジル、臭化2,5-ジメトキシ-3,4-ジメチルベンジルである。臭化2,5-ジメトキシベンジルが好ましい。

重合及び化合物(II)との反応は、-100℃ないし60℃の温度で、そして好ましくは室温ないし0℃の温度で実施するのがもっとも良い。

本発明による方法は、いわゆるリビングアニオンの使用を含むので、リビングアニオンに悪い影響を与えない条件、例えば不活性な水のない条件を維持することがもちろん重要である。このような条件は現在の技術水準にある。

生成するポリマーは、好ましくはメタノールを用いてのポリマー溶液からの沈殿によって単離してよい。

保護基は、好ましくは適当な試薬を用いて溶液中で除去される。

これは、例えば、クロロホルム中に溶解したポリマーをトリメチルオキシランで処理することによって、またはアセトニトリル及びトルエンの混合物中に溶解したポリマーをトリメチルクロロ

ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン/アクリロニトリルコポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、及び特に、ゴムで改質された熱可塑性プラスチック、例えばアクリロニトリル/ブタジエン/スチレンターポリマー(ABS)、メチルメタクリレート/ブタジエン/スチレンターポリマー(MBS)、高衝撃ポリスチレン(HIPS)またはABS/ポリカーボネート混合物の安定化において特に効果的である。

適当な共安定剤は、例えばジラウリルチオジプロピオネートまたはトリスノニルフェニルホスファイトである。

一般に、0.1ないし10重量部、好ましくは0.25ないし5重量部、そしてさらに好ましくは0.5ないし4重量部の、芳香族ヒドロキシル基を含むポリマーが、安定化されるべきポリマーの100重量部あたりに添加される。

芳香族ヒドロキシル基を含むポリマーは、固体の形で、溶液中で、あるいは分散液または乳化液の

形でポリマー材料に添加してよい。

安定化されるべきポリマーの形に依存して、安定剤は、ニーダー、ロールで、乳化液中にまたは溶液中に混入される。

実施例及び比較実施例

部は常に重量部である。

実施例 1

臭化2,5-ジメトキシベンジルの製造：

臭化2,5-ジメトキシベンジルを、エイ．エル．シュルギン (A.L.Shulgin) 及びイー．エム．ギャル (E.M.Gal) によってジェイ．ケム．ソス． (J.Chem.Soc.) (ロンドン)、1316 (1953) 中で述べられた改変された方法によって製造した。

60ml CCl₄ 中の 4.35ml (46.3ミリモル) PBr₅ の溶液を、水で冷却しながら1時間の時間にわたって200ml乾燥CCl₄ 中の20ml (138.9ミリモル) 2,5-ジメトキシベンジルアルコールの溶液に滴加し、そして生成する混合物を窒気の非存在下で20℃で15hの間攪拌した。CCl₄ 相のデカンテーション及びCCl₄ での無機相 (亜リン酸) の洗浄

ミリモルの1,1-ジフェニルエチレンを添加すると、赤-紫への変色が生じた。さらに1時間攪拌した後で、この溶液をシリンジによって取り、そして急速に攪拌しながら100mlのトルエン中の、2.31g (10ミリモル) の実施例1で述べられた臭化2,5-ジメトキシベンジルの溶液に滴加した。反応溶液を1,000mlの窒素を飽和させたメタノールに滴加することによってポリマーを単離した。

実施例 3

ヨードトリメチルシランによるエーテルの開裂：

1.65ml (11.64ミリモル) の Me₃SiI を、60ml の CHCl₃ (アルミナ ポエルム (Woelm) b 上でエタノールを除いた) 中の、実施例2で述べられたポリマー 10.39g (4.478ミリモル) の溶液中に不活性ガス中で添加し、そして茶-紫色の溶液を不活性ガス雰囲気中で72hの間攪拌した。10ml H₂O の添加の後で、この溶液をさらに24hの間攪拌し、その後800mlのメタノールへの滴加によって生成物を沈殿させた。黄色の生成物を30mlのクロロホルム中に溶解し、そして20mlの水中の3gのNa₂

の後で、併合した有機相を中性酸化アルミニウム (アルミナ ポエルム N-Super I (Alumina Woelm N-Super I)) でクロマトグラフし、そして濃縮した。粗製の生成物を高真空 (T = 80-100℃; 0.1mbar) で昇華によって精製した；白色針状晶 (融点74.5℃、パーキンエルマー DSC 7 で測定して) (文献値75-76℃)。収率 20.2g = 理論の45%。

実施例 2

リビングポリスチルアニオンの1,1-ジフェニルエチレンとのそして次に臭化2,5-ジメトキシベンジルとの反応：

11.5ml (0.1モル) のスチレンを、シリンジで120mlのトルエン及び10mlのTHFの混合物に添加し、続いて水浴で冷却した。急速に攪拌しながらシクロヘキサン/イソペンタン中の5ミリモルの sec.-ブチルリチウムを添加するとすぐにさくらんぼ色 (純粋なトルエン中ではオレンジ-赤) へ変色した。激しい熱の放出が弱まった後で (約3分)、この溶液を室温で2hの間攪拌した。次に6

SiO₂ の溶液とともに60分間激しく振った。メタノール中でポリマーを沈殿させると白い固体が生成した。この固体を、THF中に溶かしそしてTHFから再沈殿させそしてH₂O/メタノールでよく洗浄した後で、高真空中で乾燥した。収量：8.29g = 理論の79.8%。

実施例 4

ポリプロピレンでの性能試験：

標準の市販のポリプロピレン粒をソックスレー装置中で8hの間塩化メチレンで抽出して存在する安定剤を除去し、続いて真空中で12hの間乾燥する。

実験室ニーダーを用いて、試験すべき安定剤を、200℃で4分の時間にわたって熔融物中に混入する。次にポリプロピレンを0.5mm厚さのシートに圧縮成形する (200℃/10barで7分、続いて加圧下で10分間冷却)。三つを、循環空気室中で150℃で貯蔵する。酸化分解 (茶色化、脆くなること) の始まる前の経過時間を測定する。エージング試験の結果を表1に示す。

表 1

添加された実施例3の ポリマーの量（ポリブ ロピレン100重量部 あたりの重量部）	分解（destruction） への時間 （日）
—	6
0.5	27
1.0	29

実施例5

ABSでの性能試験：

36重量部のスチレン及び14重量部のアクリロニトリルの混合物を、光散乱によって測定して0.35 μ mの平均粒径を有する、乳化液の形で存在するポリブタジエン50重量部の存在下で乳化重合し、そして引き続いて酢酸及び硫酸マグネシウムの1:1混合物の1%水溶液を用いて凝固し、引き続いて室温で真空中で乾燥することによって製造されたグラフトゴム粉末100部を、実験室ニーダー中で

a) 安定剤を添加しないで、

b) 実施例3のポリマー0.5部と、

c) 実施例3のポリマー1.0部と、

混合し、そして次に180℃/200barで3分間熱圧縮器中で圧縮成形して、約0.16mmの厚さを有するシートを作った。

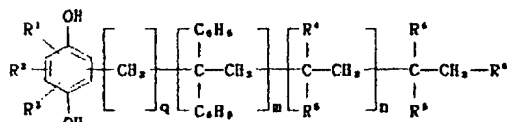
これらのシートについて、動的DSC測定（加熱速度：20K/min、バージガス：O₂ 3.6l/h、測定装置：パーキンエルマーDSC2）及び150℃での等温DSC測定（バージガス：酸素 3.6l/h）を実施し、結果を表2に示した。

表 2

実施例3の ポリマーの 量（グラフ トゴム100 重量部あたり の重量部）	発熱反応の 開始（℃） （動的DSC）	最大酸化速度 への誘導時間 〔分〕 （等温DSC）
—	186	6
0.5	198.5	16
1.0	200	18

本発明の主たる特徴及び態様は以下の通りである。

1. 以下の式



式中、

 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{アルキル、}$ $\text{R}_4 = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{アルキル、}$

$\text{R}_5 = -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, -\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{CO}_2\text{R}^7, \text{ヘテロアリール、}$

$\text{R}^6 = \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{アルキル、アリール、H、}$

 $\text{R}^7 = \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{アルキル、}$ $m = 0, 1, \text{}$ $n = 5 \text{ ないし } 100, \text{}$ $q = 0, 1$

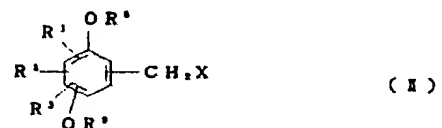
に対応するポリマーのジヒドロキシ化合物。

2. 式(I)に対応するポリマーのジヒドロキシ化合物の製造方法であって、

a) 適当なビニルモノマーをアニオン重合させ、

b) このリビングアニオンを随時1,1-ジフェニルエチレンと重合させ、

c) 生成する生成物を以下の式



式中、

 $\text{R}^8, \text{R}^9 = \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{アルキル、}$ $-\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}, \text{}$ $\text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12} = \text{C}_1 - \text{C}_4 \text{アルキル、}$ $-\text{C}_6\text{H}_5, \text{}$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

に対応する化合物と反応させ、

d) 生成するポリマーを単離し、そして

e) 保護基 R^{*}及び R^{*}を除去する

ことを特徴とする方法。

3. 上記1に記載のポリマーのジヒドロキシ化合物を0.1ないし10重量%含むことを特徴とする、合成ポリマー、特に熱可塑性成形組成物。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代 理 人 弁理士 小田島 平 吉

